

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

51

Int. Cl. 2:

C 23 F 7/00

19 BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



DT 27 15 292 A 1

11

# Offenlegungsschrift 27 15 292

20

Aktenzeichen: P 27 15 292.7

22

Anmeldetag: 5. 4. 77

43

Offenlegungstag: 13. 10. 77

51

Unionspriorität:

32 33 51

5. 4. 76 USA 674015

30. 12. 76 USA 755822

52

**Bezeichnung:** Verfahren zur Herstellung korrosionsfester Haftüberzüge auf Aluminiumoberflächen und wässrig-saure Lösungen für chemische Umwandlungsüberzüge

71

**Anmelder:** Amchem Products, Inc., Ambler, Pa. (V.St.A.)

74

**Vertreter:** Lederer, F., Dipl.-Chem. Dr., Pat.-Anw., 8000 München

72

**Erfinder:** Kelly, Timm L., Oreland, Pa. (V.St.A.)

DT 27 15 292 A 1

Patentansprüche

- (1. Verfahren zur Herstellung chemischer Umwandlungsüberzüge auf einer Aluminiumoberfläche als Grundlage für anschließend aufgebraute Sikkativüberzüge, bei dem die Oberfläche mit einer wässrig-sauren chemischen Umwandlungsüberzugslösung in Berührung gebracht wird, dadurch gekennzeichnet, daß zur Bildung gleichmäßig klarer, farbloser, festhaftender Überzüge eine von sechswertigem Chrom freie Lösung, die wenigstens 10 Tpm Zirkon und/oder Titan, wenigstens 10 Tpm, aber nicht mehr als 1 000 Tpm Phosphat und Fluorid in einer Menge nicht weniger als 13 Tpm und in einer zur Bildung eines löslichen Komplexes mit dem gesamten vorhandenen Zirkon und Titan ausreichenden Menge enthält, einen pH im Bereich von 1,5 bis 4,0 aufweist und von zum Ausfallen neigenden Feststoffen praktisch frei ist, verwendet wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es an Aluminiumdosenmaterial mit hell-glänzender Oberfläche durch Aufsprühen der Lösung bei einer Temperatur im Bereich von etwa 27 bis etwa 33°C durchgeführt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberfläche nach dem Überziehen sogenannten Pasteurisierungsbedingungen unterworfen wird.
4. Mittel zur Durchführung des Verfahrens gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3 in Form wässrig-saurer chemischer Umwandlungsüberzugslösungen, die Phosphorsäure und Flußsäure enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß sie von sechswertigem Chrom frei sind und wenigstens 10 Tpm Zirkon und/oder Titan, wenigstens 10 Tpm, aber

nicht mehr als 1 000 TpM Phosphat und Fluorid in einer Menge nicht weniger als 13 TpM und in einer zur Bildung eines löslichen Komplexes mit dem gesamten vorhandenen Zirkon und Titan ausreichenden Menge enthalten, einen pH im Bereich von 1,5 bis 4,0 aufweisen und von zum Ausfallen neigenden Feststoffen praktisch frei sind.

5. Mittel nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß es verfügbares Fluorid in einer Konzentration nicht über 500 TpM enthält.
6. Mittel nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß der pH der Lösung im Bereich von 2,6 bis 3,1 liegt.
7. Mittel nach einem der Ansprüche 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich Fluoborsäure in einer Konzentration im Bereich von 8 bis 200 TpM enthält.
8. Mittel nach einem der Ansprüche 4 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich eine organische Polyhydroxyverbindung mit nicht mehr als 6 Kohlenstoffatomen in einer Konzentration von wenigstens 40 und nicht mehr als 1 000 TpM enthält.
9. Mittel nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß es 40 bis 400 TpM Gluconsäure und/oder deren Salze enthält.
10. Mittel nach einem der Ansprüche 4 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß es
  - (a) 10 bis 125 TpM Zirkon,
  - (b) 10 bis 1 000 TpM Phosphat und
  - (c) 10 bis 500 TpM verfügbares Fluoridenthält.

11. Mittel nach einem der Ansprüche 4 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß es
- (a) 45 bis 125 TpM Zirkon,
  - (b) 50 bis 200 TpM Phosphat und
  - (c) 10 bis 200 TpM verfügbares Fluorid enthält.
12. Mittel nach einem der Ansprüche 4 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß es
- (a) 20 bis 65 TpM Titan,
  - (b) 50 bis 200 TpM Phosphat und
  - (c) 10 bis 200 TpM verfügbares Fluorid enthält.
13. Mittel zur Durchführung des Verfahrens gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3 in Form wässriger Konzentrate zum Ansetzen und/oder Ergänzen der wässrig-sauren Überzugslösungen gemäß einem der Ansprüche 4 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß, wenn das Konzentrat mit Wasser auf eine Konzentration von 0,5 bis 10 Gewichtsprozent des Konzentrats verdünnt wird, die angefallene verdünnte Lösung einen pH-Wert im Bereich von 1,5 bis 4,0 hat und im wesentlichen aus
- (a) wenigstens 10 TpM Zirkon und/oder Titan,
  - (b) wenigstens 10 TpM Phosphat,
  - (c) Fluorid in einer zur Bildung eines Komplexes mit praktisch dem gesamten Zirkon und/oder Titan ausreichenden Menge und
  - (d) Wasser besteht.
14. Mittel nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß, wenn das Konzentrat verdünnt wird, die anfallende ver-

dünnte Lösung einen pH-Wert im Bereich von 2,6 bis 3,1 hat und im wesentlichen aus

- (a) 45 bis 125 TpM Zirkon,
  - (b) 50 bis 200 TpM Phosphat,
  - (c) 8 bis 200 TpM  $\text{HBF}_4$ ,
  - (d) 10 bis 50 TpM HF,
  - (e) Salpetersäure in einer für die Einstellung des pH der Lösung im genannten Bereich ausreichenden Menge und
  - (f) Wasser
- besteht.

15. Mittel nach Anspruch 13 oder 14, dadurch gekennzeichnet, daß es aus einer wässrigen, von Niederschlag praktisch freien Lösung aus

- (a) 5 bis 10 g/l Zirkon oder 2,5 bis 5 g/l Titan,
  - (b) 5 bis 10 g/l Phosphat und
  - (c) einer Quelle für 5 bis 20 g/l verfügbaren Fluorids
- besteht.

16. Mittel nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß das verfügbare Fluorid als Flußsäure und/oder Ammoniumbifluorid zugesetzt ist.

# PATENTANWÄLTE

DR. A. VAN DER WERTH  
DIPL.-ING. (1934-1974)

DR. FRANZ LEDERER  
DIPL.-CHEM.

REINER F. MEYER  
DIPL.-ING.

5.

2715292

8000 MÜNCHEN 80  
LUCIE-GRANN-STRASSE 22

TELEFON: (089) 47 29 47  
TELEX: 524 624 LEDER D  
TELEGR.: LEDERENPATENT

4. April 1977

1191/1191A

AMCHEM PRODUCTS, INC.,  
Brookside Avenue, Ambler, Pennsylvania, USA

---

Verfahren zur Herstellung korrosionsfester  
Haftüberzüge auf Aluminiumoberflächen  
und wässrig-saure Lösungen für  
chemische Umwandlungsüberzüge

---

Die Erfindung betrifft verbesserte wässrig-saure Lösungen für chemische Umwandlungsüberzüge und Verfahren zur Herstellung haftender, korrosionsfester Überzüge mit ihnen auf Aluminiumoberflächen.

Vorab sei festgestellt, daß der hier verwendete Begriff "Aluminium" nicht nur reines Aluminium, sondern auch Legierungen umfaßt, in denen Aluminium überwiegt, z.B. Aluminiumlegierungen mit kleineren Anteilen von Metallen wie Magnesium, Mangan, Kupfer und Silicium. Vermutlich werden jedoch die Überzugslösungen und Verfahren gemäß der Erfindung in der Regel auf Aluminiumoberflächen Anwendung finden, die ein helles, glänzendes Aussehen haben, wie z.B. Aluminiumstreifen oder -bleche und vor

709841/1001

allem Aluminiumdosen oder Dosenmaterial. Die wohl populärste, derzeit in der Dosenindustrie verwendete Aluminiumlegierung ist die Aluminiumlegierung Nr. 3004.

Wässrig-saure Überzugslösungen, die chemische Umwandlungsüberzüge auf Aluminiumoberflächen, welche korrosionsfest sind und dadurch die Oberfläche vor Zersetzung durch korrosiven Angriff schützen, wirksam bilden, sind bereits bekannt. Solche chemischen Umwandlungsüberzüge sollen auch darüber liegende Sikkativüberzüge unterstützen, die entweder dekorativ oder von funktioneller Natur (wie z.B. Anstrichfarben, Lacke, Druckfarben usw.) sind, um fest und stark an der darunterliegenden Aluminiumoberfläche zu haften.

Ein wichtiges Gebiet für das Überziehen von Aluminium heutzutage, mit dem sich auch die Erfindung tatsächlich direkt befaßt, ist das Überziehen von Aluminiumdosen oder -Büchsen. Die bei Aluminiumdosen angewandten chemischen Umwandlungsüberzüge müssen nicht nur korrosionsfest und gut haftend sein, sondern sollten auch gleichmäßig klar und farblos sein, so daß die Dosen, obgleich sie überzogen sind, ihr hell glänzendes natürliches Aussehen des darunterliegenden Aluminiums behalten, wie es normalerweise vom Endprodukt gewünscht wird, wenn die Dose teilweise auch mit farbigen Anstrich- oder Druckfarben bedeckt sein kann.

Neben den oben angegebenen Eigenschaften, wie sie wohl bei allen Aluminiumüberzügen erwünscht sind, ist eine hoch erwünschte Eigenschaft bei überzogenen Aluminiumbüchsen ihre Widerstandsfähigkeit gegenüber Verfärbung, wenn sie mäßig heißem Wasser ausgesetzt werden, z.B. im Bereich von 60 bis etwa 77°C. Bei bestimmten Verwendungen wird Aluminium so behandelt, ein Verfahren, das in



der Dosenindustrie als "Pasteurisieren" von Dosen oder Büchsen bezeichnet wird; diese Behandlung führt aber leicht dazu, daß eine nicht überzogene oder sogar eine überzogene Aluminiumoberfläche schwarz wird oder sich anderweitig verfärbt, was die Dose im Aussehen unansehnlich macht.

Derzeit gibt es wässrig-saure chemische Umwandlungsüberzugslösungen, die gleichmäßig klare farblose Überzüge auf Aluminiumoberflächen bilden, die die verschiedenen oben erwähnten Forderungen erfüllen. Leider enthalten die besten dieser Lösungen Chromsäure, Phosphorsäure und Flußsäure; und ihre Verwendung führt wegen des Vorliegens sechswertigen Chroms, einem sehr giftigen Material, zu Abfallbeseitigungsproblemen.

Es besteht daher ein Bedarf an chemischen Umwandlungsüberzugslösungen, die kein sechswertiges Chrom enthalten, festhaftende, korrosionsfeste Umwandlungsüberzüge zu bilden vermögen, die gegenüber einer Verfärbung beim Pasteurisieren beständig, klar und farblos sind, und eine gute Grundlage für Sikkativüberzüge auf Aluminiumoberflächen bilden.

Bei einer Durchsicht des Standes der Technik zeigt sich, soweit bekannt, daß bisher farblose Überzüge erhalten werden konnten, indem wässrige Überzugslösungen verwendet wurden, die sechswertiges Chrom enthalten und/oder Überzüge bilden, die die Anwendung einer Nachspülbehandlung mit sechswertigem Chrom erfordern; oder daß bei Verwendung von Überzugs- und Nachspüllösungen, die von sechswertigem Chrom frei sind, auf Aluminiumoberflächen Überzüge gebildet wurden, die alle gefärbt oder verfärbt waren. Nebenbei sei bemerkt, daß sich viele frühere Vor-

schläge gegen die Anwesenheit von Phosphat aussprachen.

Nun wurde jedoch eine Überzugslösung gefunden, die die Verwendung von sechswertigem Chrom oder ähnlich giftigen Materialien nicht mehr erfordert und doch einen klaren und farblosen Überzug auf einer Aluminiumoberfläche bildet, ohne schwarz zu werden oder sich anderweitig zu verfärben, selbst bei Einwirkung von siedendem Wasser.

Gemäß einem Aspekt der Erfindung werden wässrig-saure chemische Umwandlungsüberzugslösungen zur Verwendung auf Aluminiumoberflächen zur Verfügung gestellt, die einen pH-Wert im Bereich von 1,5 bis 4,0 aufweisen und wenigstens 10 Tpm Zirkon und/oder Titan, wenigstens 10 Tpm Phosphat und auch Fluorid in einer Menge von nicht weniger als 13 Tpm und zumindest ausreichend zur Bildung eines löslichen Komplexes mit dem insgesamt vorhandenen Zirkon und Titan enthalten, die darüber hinaus im wesentlichen von zum Ausfallen neigenden Feststoffen frei sind und einen gleichmäßig klaren und farblosen Überzug auf einer Aluminiumoberfläche zu bilden vermögen, der bei 2-minütiger Behandlung in siedendem Wasser einem Schwarzwerden widersteht.

Solche Lösungen können zur Behandlung einer hell glänzenden Aluminiumoberfläche so verwendet werden, daß das hell glänzende Aussehen der Oberfläche unverändert bleibt und doch ein gleichmäßig farbloser Überzug auf der Oberfläche gebildet wird, der korrosionsfest ist und an dem darüberliegende Sikkativüberzüge ausgezeichnet haften. Weiter vermögen die erhaltenen Überzüge einem Schwarzwerden oder einer anderen Verfärbung zu widerstehen, wenn sie siedendem Wasser ausgesetzt werden, und zwar nicht nur für die angegebene Minimalzeit, nämlich wenigstens etwa

2 min, sondern - wie aus den späteren Beispielen zu ersehen sein wird - wenn die Lösungen so zusammengesetzt werden, daß sie optimale Widerstandsfähigkeit gegenüber einem Schwarzwerden oder einer anderen Verfärbung ergeben, können die Überzüge siedendem Leitungswasser sogar 15 min und selbst bis zu etwa 30 min widerstehen.

Keine anderen als die oben angegebenen Bestandteile und ihre dazugehörigen Kationen sind in den wässrig-sauren Überzugslösungen gemäß der Erfindung nötig, und doch vermögen diese Lösungen die vorerwähnten Arten von Überzügen auf einer Aluminiumoberfläche in Abwesenheit toxischer und anderer Materialien zu bilden, die Abfallbeseitigungsprobleme schaffen. Insbesondere können die erfindungsgemäßen Lösungen von beispielsweise sechswertigem Chrom und Elementen wie Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Molybdän und Wolfram sowie anderen Schwierigkeiten machenden Stoffen, wie Ferricyanid und Ferrocyanid, frei sein und sind normalerweise hiervon frei. So ist die erfindungsgemäße Überzugslösung frei von solchen Chemikalien, deren Anwesenheit eine besondere Behandlung der zu verwendenden Lösung erforderlich macht, bevor sie entweder völlig verworfen wird oder auch nur einer Abwasserbeseitigungsanlage zugeführt wird.

Es ist überraschend, daß solche ausgezeichneten Ergebnisse bei Verwendung der erfindungsgemäßen Lösungen erzielt werden können, insbesondere weil bisher angenommen worden war, daß das Einbringen von Phosphorsäure oder Phosphaten in wässrig-saure Überzugslösungen auf Zirkon- oder Titanbasis diese nachteilig beeinflussen würden. Zudem war diese Ansicht sehr verständlich, da sowohl Zirkonphosphat als auch Titanphosphat in wässrigen Medien äußerst unlöslich waren - nach alledem be-

stand ein bekanntes analytisches Verfahren zur Bestimmung der Menge von Zirkon und Titan in wässriger Lösung darin, Phosphat in die Lösung einzubringen, um Zirkon- oder Titanphosphat auszufällen. Frühere Versuche, wässrig-saure Lösungen zusammenzustellen, die nicht nur gerade Zirkon und Fluorid enthielten, sondern auch Phosphat, und sie zur Bildung von Überzügen auf Aluminium der Art, auf die sich die Erfindung bezieht, zu bilden, führten zur Bildung von Zirkonphosphatniederschlag, der, wie nachfolgend erklärt werden wird, bei einem industriellen Überzugsvorgang äußerst unerwünscht ist. Erfindungsgemäß gelingt es jedoch, die wässrig-sauren Überzugslösungen so zusammenzustellen, daß sie praktisch keine zur Ausfällung neigenden Feststoffe von Zirkon- oder Titanphosphat enthalten.

Zirkon und/oder Titan muß bzw. müssen in den erfindungsgemäßen wässrig-sauren Lösungen enthalten sein, da Überzüge mit befriedigenden Eigenschaften nur garantiert werden können, wenn sie Zirkon und/oder Titan direkt oder indirekt an die Aluminiumoberfläche gebunden enthalten. Befriedigende Überzüge können aus Überzugslösungen gebildet werden, die bis herab zu 10 Tpm Zirkon und/oder Titan enthalten; in Abhängigkeit von anderen Parametern des Überzugsverfahrens aber können größere Mengen dieser Bestandteile erforderlich sein.

Zirkon und/oder Titan können in der Tat in Konzentrationen bis herauf zu ihren Löslichkeitsgrenzen in der wässrig-sauren Überzugslösung verwendet werden, die jedoch von weiteren Parametern abhängen, einschließlich insbesondere der Acidität der Überzugslösung und der Fluorid- und Phosphatkonzentration darin. Diese sollte so gesteuert sein, daß die Ausfällung von Zirkon- und Titanphosphat vermieden wird, was aus mehreren Gründen unerwünscht ist.

\*\*\*\*\*  
\* User name: CN=REIFENB.OU=vti.OU=v.O=hh.C=de (832) \*  
\* File name: \*  
\* Directory: \*  
\* Print queue: HH-TP06/6109.TECHNIK.HH.DE \*  
\* PServer: CN=HH-P36.OU=TECHNIK.O=HH.C=DE \*  
\* Description: LPT2 \*  
\* 10.35.32 22.02.00 \*  
\*\*\*\*\*

\*\*\*\*\*  
\* RRRR EEEEE III FFFFF EEEEE N N BBBB \*  
\* R R E I F E NN N B B \*  
\* R R E I F E N N N B B \*  
\* RRRR EEEE I FFFF EEEE N N N BBBB \*  
\* R R E I F E N N N B B \*  
\* R R E I F E N NN B B \*  
\* R R EEEEE III F EEEEE N N BBBB \*  
\*\*\*\*\*

\*\*\*\*\*  
\* L PPPP TTTT 222 \*  
\* L P P T 2 2 \*  
\* L P P T 2 \*  
\* L PPPP T 2 \*  
\* L P T 2 \*  
\* L P T 2 \*  
\* LLLL P T 2222 \*  
\*\*\*\*\*

Eine Ausfällung läßt die Mengen der Bestandteile nicht nur absinken, sondern kann auch den Überzugsvorgang nachteilig beeinflussen, sowohl auf der Aluminiumoberfläche als auch sonstwo, jede Art von Niederschlag kann z.B. Sprühdüsen verstopfen. Sollten die Zirkon- und/oder Titanmengen deren Löslichkeitsgrenzen überschreiten und Niederschläge angetroffen werden, sollte die Phosphatmenge reduziert und/oder der pH der Überzugslösung gesenkt und/oder die Fluoridmenge erhöht werden.

Phosphat muß in den erfindungsgemäßen wässrig-sauren Überzugslösungen aus mehreren Gründen vorhanden sein. Zumeinen ermöglicht die Anwesenheit von Phosphat in der Überzugslösung einen einfachen Test zur Bestätigung der Bildung des Überzugs. Dies ist bei einem industriellen Vorgang von entscheidender Bedeutung, bei dem vielleicht in verhältnismäßig kurzer Zeit sehr große Aluminiummen- gen behandelt werden, um darauf einen Überzug zu bilden, der für das Auge unsichtbar ist. Ohne einen Test könnte eine Änderung der Betriebsparameter der Überzugslösung leicht unbemerkt stattfinden, z.B. eine unzureichende Ergänzung der Überzugslösung als Folge einer mechanischen oder menschlichen Fehlleistung, die sie wirkungslos macht.

Um zu bestimmen, ob die erfindungsgemäßen wässrig-sauren Überzugslösungen arbeiten, wie sie sollten, oder nicht, um auf der Aluminiumoberfläche chemische Umwandlungsüber- züge zu bilden, müssen nur gelegentlich Proben des Über- zogenen Aluminiums genommen und einer verhältnismäßig hohen Temperatur für verhältnismäßig kurze Zeit, z.B. 5 min bei etwa 538°C, unterworfen und das Aussehen der Probe nach diesem sogenannten "Muffeltest" beobachtet werden. Eine Verfärbung oder Farbänderung zu einem leich- ten Goldbraun oder sogar zu dunkleren Schattierungen

von Braun oder Purpur zeigt das Vorliegen von Zirkon und Phosphor in dem Überzug an. Sind Zirkon und Phosphor nicht abgeschieden, zeigt die Aluminiumoberfläche nach dem Muffeltest ein mattgraues Aussehen. Eine Elektronensonden-Analyse richtig überzogener Oberflächen, die erfindungsgemäß behandelt sind, zeigt auch das Vorliegen sowohl von Zirkon als auch von Phosphor an.

Ein weiterer Grund für die Anwesenheit von Phosphat in den erfindungsgemäßen Lösungen liegt darin, daß es zur Korrosionsbeständigkeit und den Hafteigenschaften der Überzüge beiträgt, insbesondere der Überzüge, die aus Überzugslösungen mit einem  $\text{pH} < 3,5$  gebildet wurden.

Es wurde gefunden, daß es, um Überzüge mit zufriedenstellenden Eigenschaften, die sich bei dem vorgenannten Muffeltest zu verfärben vermögen, zu erhalten, nötig ist, daß die Überzugslösung wenigstens 10 Tpm Phosphat enthält; und größere Mengen können erforderlich sein, um zu optimalen Ergebnissen zu führen, in Abhängigkeit von anderen Parametern des Überzugsverfahrens, wie nachfolgend erläutert. Andererseits können zu hohe Konzentrationen an Phosphat die Korrosionsbeständigkeit der gebildeten Überzüge vermindern; die Phosphatkonzentration sollte deshalb nicht  $> 1\,000$  Tpm sein. Bei der Wahl der Phosphatkonzentration sollten auch die hier angegebenen Richtlinien, die Neigung des Phosphats zur Fällung von Zirkon oder Titan betreffend, berücksichtigt werden.

Fluorid muß in einer Konzentration vorhanden sein, die zumindest für die Kombination mit dem gesamten Zirkon und/oder Titan zur Bildung eines löslichen Komplexes ausreicht, z.B. eines Fluozirkonats oder Fluotitanats, weil dies die Bildung von Zirkon-und/oder Titanphosphat-

fällung verhindert. Die Fluorid-Mindestmenge hängt so von der Zirkon- und/oder Titanmenge in der Lösung ab. Als allgemeine Richtlinie kann jedoch bemerkt werden, daß, wenn 10 Tpm Zirkon in Lösung sind, die Fluorid-Mindestmenge 13 Tpm beträgt; und wenn 10 Tpm Titan in Lösung sind, beträgt die Fluorid-Mindestmenge 25 Tpm.

Es gibt weitere Gesichtspunkte, die die erwünschte Fluoridkonzentration beeinflussen. Die erfindungsgemäße Überzugslösung löst während ihrer Anwendung Aluminium; folglich steigt die Konzentration an in der Lösung gelöstem Aluminium, wenn nur Aluminium mit der Überzugslösung durch Eintauchen oder selbst durch Sprühen oder nach der Fließbeschichtungstechnik in Berührung gelangt, wenn überschüssige oder nicht umgesetzte Sprühlösung rückgeführt wird. Das gelöste Aluminium hat nachteiligen Einfluß auf das Überzugsverfahren, wenn nicht ausreichend Fluorid in der Überzugslösung vorliegt, um es zu komplexieren. So hängt die in der Lösung benötigte Fluoridmenge davon ab, in welchem Umfang sich Aluminium in ihr aufbaut, und dies wiederum hängt von Faktoren wie der Form der zu behandelnden Aluminiumoberfläche und der Art und Weise ab, in der die Oberfläche mit der Lösung in Berührung gebracht wird.

Unter praktischem Gesichtspunkt sollte beim Betrieb in industriellem Umfang die Überzugslösung natürlich einen Fluoridüberschuß enthalten, d.h. eine über die Menge, die mit Aluminium (und jedem weiteren Metallbestandteil in der Lösung, der mit Fluorid Komplexe zu bilden vermag) komplexiert, hinausgehende Menge, die hier der Einfachheit halber als "verfügbares oder zur Verfügung stehendes Fluorid" bezeichnet wird, wozu auch als HF und als Fluoridion vorhandenes Fluorid gehört.

709841/1001



Die Konzentration an "verfügbarem Fluorid" kann bequem wie folgt gemessen werden. Zuerst wird ein Puffer mit konstanter Ionenstärke hergestellt, der 40,8 g/l Natriumacetat, 28,5 ml/l Eisessig und 58,0 g/l Natriumchlorid in entionisiertem Wasser enthält, und wird mit NaOH auf einen pH im Bereich von 5,0 bis 5,3 eingestellt. Eine Probe der mit diesem Puffer konstanter Stärke verdünnten Überzugslösung wird dann mit einem Orion-pH-Meter (Modell Nr. 9409) mit einer fluoridionen-spezifischen Orion-Elektrode (Modell Nr. 90-01) getestet. Die so erhaltene Anzeige gibt die Konzentration an "verfügbarem Fluorid" in der Überzugslösung an.

Während allgemein das Problem darin besteht, zu verhindern, daß eher zuwenig verfügbares Fluorid als zuviel vorliegt, sollte doch vermieden werden, eine so hohe Konzentration an verfügbarem Fluorid einzusetzen, daß die Aluminiumoberfläche eine unangebrachte Ätzung erleidet, was zu einem matten und reifartigen Aussehen auf der Oberfläche führt und die Korrosionsbeständigkeit und Hafteigenschaften des Überzugs beeinträchtigt. Es ist schwierig, genaue Abgrenzungswerte für die Konzentrationen an verfügbarem Fluorid anzugeben, die zu solchen Problemen führen, denn diese variieren in Abhängigkeit von anderen Parametern des Überzugsverfahrens einschließlich z.B. vom pH der Lösung und der Kontaktzeit und -temperatur. Nach den gesammelten Erfahrungen jedoch können diese Probleme vermieden werden, wenn das "verfügbare Fluorid" in einer Konzentration nicht > 500 Tpm vorliegt.

Der pH der Überzugslösung muß im Bereich von 1,5 bis 4,0 liegen, da bei höheren pH-Werten die Phosphatausfällung ein Problem sein kann. Bevorzugt wird eine Überzugslösung mit einem pH im Bereich von 2,6 bis 3,1 eingesetzt.

Der pH der Lösung kann unter Verwendung jeder Säure oder Base als Mittel zur Einstellung des pH eingestellt werden, das das Überzugsverfahren nicht stört, z.B. Perchlorsäure oder Schwefelsäure - wenngleich bei Verwendung von Schwefelsäure empfohlen wird, daß der pH der Überzugslösung nicht  $< 2$  ist, da Schwefelsäure unter diesem Wert das Überzugsverfahren nachteilig beeinflusst. Die bevorzugten pH-Einstellmittel sind jedoch Salpetersäure und Ammoniumhydroxid.

Die erfindungsgemäße wässrig-saure Überzugslösung kann aus zahlreichen, leicht verfügbaren Quellen für Zirkon und/oder Titan, Fluorid und Phosphat, die darin löslich sind, hergestellt werden. Allgemein werden Zirkon und Titan bevorzugt als lösliche Fluozirkonat-und/oder Fluotitanat-Verbindung zugeführt, z.B. Fluozirkonsäure und Ammonium- und Alkalimetallfluozirkonate; ähnlich wird Titan bevorzugt als lösliche Fluotitanatverbindung zugeführt, z.B. als Fluotitansäure und Ammonium- und Alkalimetallfluotitanate. Die Lösung kann jedoch auch von Zirkonfluorid ( $ZrF_4$ ) und/oder Titanfluoriden ( $TiF_3$ ,  $TiF_4$ ) ausgehen und zudem aus einem Gemisch löslicher Verbindungen, von denen eine Zirkon oder Titan und die andere Fluorid enthält, hergestellt werden, wie z.B. mit Zirkonnitrat, Zirkonsulfat und Titan (IV)sulfat einerseits und Flußsäure und deren wasserlöslichen Salzen (z.B. Ammonium- und Alkalimetallsalzen) andererseits. Zirkoncarbonate, wie Ammonium- und Alkalimetallzirkoncarbonate, können auch eingesetzt werden.

Ebenso kann die erfindungsgemäße wässrig-saure Überzugslösung aus einer Reihe leicht verfügbarer Quellen für Phosphat hergestellt werden. Allgemein ausgedrückt wird das Phosphat bevorzugt als Orthophosphorsäure zugeführt, Am-

monium- und Alkalimetallphosphate können aber auch verwendet werden, ebenso andere Formen von Phosphorsäure, wie Meta-, Pyro-, Tripoly- und Hypo-Formen sowie deren Salze.

Allgemein ausgedrückt gilt gleiches auch für Fluorid - jede Quelle für Fluorid, die Aluminium zu komplexieren vermag, kann verwendet werden, die in der Überzugslösung löslich ist und keinen Bestandteil enthält, der das Überzugsverfahren nachteilig beeinflusst. Wird jedoch Fluorid als komplexes Fluorid des Titans oder Zirkons zugesetzt, kann die Menge an verfügbarem Fluorid, die aus der Hydrolyse eines solchen komplexen Fluorids stammt, nicht ausreichend sein, um das Aluminium zu komplexieren, doch kann das Ausmaß der Hydrolyse so sein, daß nicht-komplexiertes Zirkon oder Titan mit Phosphat zu einem unerwünschten Niederschlag kombiniert. Um dieses Problem zu vermeiden, sollte die Lösung dann auch eine weitere Quelle für Fluorid enthalten, die das mit fortschreitendem Verfahren sich bildende Aluminium zu komplexieren vermag. Beispiele für Aluminium komplexierende Fluoridquellen sind Flußsäure, deren Salze und Ammoniumbifluorid ( $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$ ) sowie Alkalimetall-bifluoride. Flußsäure ist eine besonders gute Quelle für Fluorid, weil sie leicht genügend Fluorid bietet, um das Aluminium zu komplexieren, doch ist sie keine Quelle für von außen eingebrachte Kationen, was das Überzugsverfahren stören kann.

Es versteht sich natürlich, daß, wenn immer Abfallbeseitigung ein Problem ist und die Aluminiumerzeugnisse nach dem Überziehen auch in der Nahrungsmittel- oder Getränkeindustrie Verwendung finden sollen, die Überzugslösungen natürlich von Chrom und anderen giftigen Materialien, wie z.B. Eisencyaniden, frei sein sollten. Von gleicher Bedeutung ist es, selbst wenn aus anderen Gründen, daß die erfindungs-

gemäßen Lösungen von allem, was Feststoffe bildet, die sich aus der Lösung leicht abscheiden, freigehalten werden sollten.

Es wurde gefunden, daß das Einarbeiten von Fluoborsäure in die Überzugslösung Glanz oder Härte von Farbenfilmen verbessern kann, die dann auf erfindungsgemäß überzogene Aluminiumoberflächen aufgebracht werden, und auch die Aufrechterhaltung der Stabilität der Überzugslösung, wenn mit hartem Wasser hergestellt, unterstützt. Die Calcium- und Magnesiumionen in hartem Wasser besitzen eine Affinität zu Fluorid; und wenn sie dem Zirkon- und/oder Titanfluoridkomplex das Fluorid entziehen, kann das dabei entstandene dekomplexierte Zirkon und/oder Titan leicht mit dem Phosphat zu einem unerwünschten Niederschlag unlöslichen Zirkon- und/oder Titanphosphats kombinieren. Vermutlich wirkt Fluoborsäure, wenn sie vorhanden ist, als gepufferte Fluoridquelle für die Calcium- und Magnesiumionen in hartem Wasser. Zu viel Fluoborsäure kann jedoch die Korrosionsbeständigkeit des Überzugs vermindern. Allgemein ausgedrückt werden daher bevorzugt Lösungen verwendet, die Fluoborsäure in einer Konzentration im Bereich von 8 bis 200 Tpm enthalten.

Es wurde auch gefunden, daß bestimmte Polyhydroxyverbindungen in vorteilhafter Weise der Überzugslösung zugesetzt werden können, um Überzüge zu bilden, die für anschließend aufgebrachte Anstrich- oder Druckfarbüberzüge bessere Haftung bieten, nämlich jede organische, in der Überzugslösung lösliche Verbindung, die nach dem Auflösen wenigstens 40 Tpm Polyhydroxyverbindungen mit nicht mehr als 6 Kohlenstoffatomen liefert und natürlich die Fähigkeit der Überzugslösung zur Bildung von Überzügen mit der gewünschten Korrosionsbeständigkeit und Haftung für Farben nicht

stört. Beispiele für solche Polyhydroxyverbindungen sind Gluconsäure, Salze der Gluconsäure, Sorbit, Mannit, Dextrose, Äthylenglykol und Glycerin.

Besonders bevorzugte Polyhydroxyverbindungen sind Gluconsäure und deren Alkalimetall- und Ammoniumsalze, sowie in der Überzugslösung lösliche Verbindungen, die Gluconate und/oder Gluconsäure liefern, z.B. stabile Gluconolactone, wie Glucono- $\delta$ -lacton und Glucono- $\gamma$ -lacton.

Wenngleich größere Mengen verwendet werden können, wird für die Polyhydroxyverbindung eine Menge nicht > etwa 1 000 TpM empfohlen, so liegt der bevorzugte Bereich zwischen 40 und 400 TpM der Polyhydroxyverbindung.

Die erfindungsgemäßen Überzugslösungen enthalten gewöhnlich

- (a) 10 bis 125 TpM Zirkon (oder eine äquivalente Menge Titan);
- (b) 10 bis 1 000 TpM Phosphat und
- (c) 10 bis 500 TpM verfügbares Fluorid.

Die für die erfindungsgemäße Verwendung besonders bevorzugten Überzugslösungen sind solche mit einem pH im Bereich von 2,6 bis 3,1 und enthalten

<u>Bestandteil</u>	<u>ungefähre Konzentration in TpM</u>
Zr	45 bis 125
PO <sub>4</sub>	50 bis 200
verfügbares Fluorid	10 bis 200

Die bevorzugte Quelle für Zr in der obigen Lösung ist Ammoniumfluozirkonat und die bevorzugte Quelle für Phos-

phat Orthophosphorsäure. Flußsäure wird bevorzugt als Quelle für verfügbares Fluorid eingesetzt, und Salpetersäure wird zur Einstellung des pH verwendet. Die Verwendung von 8 bis 200 Tpm Fluoborsäure und 40 bis 400 Tpm einer Polyhydroxyverbindung, wie vorzugsweise Gluconsäure, ist aus den zuvor genannten Gründen von Vorteil.

Wenngleich derzeit allgemein gesprochen bevorzugt Überzugslösungen auf Zirkonbasis verwendet werden, sind bevorzugte Lösungen auf Titanbasis solche mit folgenden Gehalten:

<u>Bestandteil</u>	<u>ungefähre Konzentration in Tpm</u>
Ti	20 bis 65
PO <sub>4</sub>	50 bis 200
verfügbares Fluorid	10 bis 200

Die bevorzugte Quelle für Titan ist Fluotitansäure. Die weiteren bevorzugten Bestandteile und Mengen sind wie oben für die bevorzugte zirkonhaltige Lösung beschrieben.

Es gibt bestimmte allgemeine Aspekte, die zur Erzielung optimaler Ergebnisse beachtet werden sollten. Wird bei einem verhältnismäßig hohen pH gearbeitet, sollten verhältnismäßig geringe Mengen an Zirkon oder Titan und/oder Phosphat verwendet werden, um eine Ausfällung zu vermeiden. Wird die Überzugslösung und die Aluminiumoberfläche für verhältnismäßig kurze Zeit zusammengebracht, sollten verhältnismäßig hohe Mengen an Zirkon oder Titan und Phosphat verwendet werden. Ähnlich sollten bei verhältnismäßig niedriger Kontakttemperatur zwischen der Überzugslösung und der Aluminiumoberfläche verhältnismäßig hohe Mengen der

Bestandteile verwendet werden. Allgemein gilt, daß, je geringer die Menge an in der Lösung verwendetem Phosphat ist, um so größer ist die Menge an Zirkon und/oder Titan, die verwendet werden kann.

Gemäß einem weiteren Aspekt der Erfindung werden Verfahren zur Herstellung gleichmäßig klarer und farbloser, jedoch festhaftender chemischer Umwandlungsüberzüge angegeben, die eine gute Grundlage für anschließend aufgebrachte Sikkativüberzüge auf Aluminiumoberflächen bilden, wobei die Aluminiumoberfläche mit einer wässrig-sauren chemischen Umwandlungsüberzugslösung, wie hier beschrieben, in Berührung gebracht wird.

Die mit der Überzugslösung in Berührung zu bringende Aluminiumoberfläche sollte natürlich sauber sein. Jedes der derzeit verfügbaren Reinigungsmittel, wie z.B. alkalische oder saure Reinigungsmittel, kann zum Reinigen der Aluminiumoberfläche nach herkömmlichen Techniken verwendet werden. Wie bereits angegeben, wird das Verfahren derzeit bevorzugt für Aluminium Dosenmaterial mit hell glänzender Oberfläche angewandt.

Die Aluminiumoberfläche kann mit der Überzugslösung nach jedem geeigneten Verfahren in Berührung gebracht werden, z.B. durch Sprühen oder Eintauchen oder durch Walz- oder Fließüberziehen oder durch Benebeln. Für viele Zwecke kann die Überzugslösung äußerst wirtschaftlich durch Aufsprühen aufgebracht werden. Das Überziehen kann entweder auf einzelnen Gegenständen, wie z.B. Dosen oder Büchsen, oder auf noch nicht fertig bearbeiteten Werkstücken z.B. Aluminiumstreifen oder -blechen, die dann zu Fertigerzeugnissen verarbeitet werden, durchgeführt werden.

Die Temperatur, bei der das Verfahren durchgeführt wird, muß natürlich so sein, daß die reaktiven Bestandteile der Lösung mit der Aluminiumoberfläche eine Bindung eingehen, ist aber sonst nicht sehr kritisch - es kann z.B. bei Raumtemperatur durchgeführt werden. Die Überzugslösung wird mit der Aluminiumoberfläche jedoch bevorzugt bei einer Temperatur von wenigstens etwa 27°C in Berührung gebracht, andererseits wird aber bevorzugt eine zu hohe Temperatur vermieden, da dann ein stumpfes, reifartiges Aussehen erhalten werden kann. Dies erfolgt bei Temperaturen, die von zahlreichen Parametern des Überziehens abhängen, einschließlich z.B. von der Kontaktzeit und der Reaktivität der Lösung, die wiederum vom pH und der Konzentration der Bestandteile in der Lösung abhängt. Eine obere Temperaturgrenze von etwa 66°C wird empfohlen; vorzugsweise wird die Lösung mit der Aluminiumoberfläche bei einer Temperatur im Bereich von etwa 27 bis 33°C in Berührung gebracht.

Zufriedenstellende Überzüge können gebildet werden, indem die Überzugslösung mit der Aluminiumoberfläche für wenigstens 5 sec und vorzugsweise für wenigstens 15 sec in Berührung gebracht wird. Je tiefer die Temperatur der Überzugslösung ist, um so länger sollte die Kontaktzeit sein, während je höher die Temperatur der Lösung ist, um so kürzer die erforderliche Kontaktzeit ist. Im allgemeinen ist es unnötig, die Oberfläche mit der Überzugslösung für mehr als 1 min in Kontakt zu bringen.

Die wässrig-saure Überzugslösung vermag einen sehr dünnen und sehr leichten Überzug zu bilden. Das Überzugsgewicht variiert in Abhängigkeit von der Konzentration der verschiedenen Bestandteile in der Überzugslösung, der Temperatur und der Anwendungszeit. Für die hier erwähnten Zwecke sollte der Überzug bevorzugt ein Gewicht von etwa



2 bis etwa 20 mg/929 cm<sup>2</sup> (sqft), bevorzugt etwa 5 bis etwa 10 mg/929 cm<sup>2</sup> haben. Überzüge mit solchem Gewicht können durch Arbeiten innerhalb der oben beschriebenen Bedingungen gebildet werden. Höhere Überzugsgewichte können in der Aluminiumdosen überziehenden Industrie Probleme schaffen, da die Anlagen, die Anstrich- oder Druckfarben auf überzogene Aluminiumdosen aufbringen, enge Toleranzen für das Einpassen der Dosen mit sehr dünnen Überzügen haben, und Dosen mit verhältnismäßig dicken Überzügen können die Anlage blockieren.

Erfindungsgemäß ist es möglich, sehr gleichmäßige Überzüge zu bilden, was es erlaubt, die aufzubringenden Farben gleichmäßig und mit der gewünschten Deckung auf der überzogenen Aluminiumoberfläche aufzubringen. In der Aluminiumdosenindustrie werden Überzüge von Anstrich- und Druckfarben auf überzogene Aluminiumdosen mit Hilfe einer automatischen Walzenbeschichtungsmaschine aufgebracht, in der Anstrich- und Druckfarben auf eine Walze aufgebracht und dann auf die Oberfläche der überzogenen Dose aufgebracht werden, wenn die Walze über die Oberfläche der überzogenen Dose rollt. Hat die Dose keinen gleichförmigen Überzug, kann das nachfolgend aufgebrachte farbige Mittel die gewünschten Flächen oder Bereiche der Dose nicht bedecken.

Nach Aufbringung der Überzugslösung auf die Aluminiumoberfläche sollte mit Wasser gespült werden, einschließlich einer abschließenden Spülung mit entionisiertem Wasser. Spülen mit Wasser, das eine kleine Menge gelöster Feststoffe enthält, kann zu einem Überzug führen, der nur geringe Farbhaftung zeigt. Es ist nicht nötig, die erfindungsgemäß gesicherte überzogene Aluminiumoberfläche mit irgendeiner Art einer wässrigen Chromlösung zu spülen, wie z.B. mit der Lösung sechswertigen Chroms,

wie sie in herkömmlicher Weise bei vielen anderen chemischen Umwandlungsüberzugsverfahren angewandt wird.

Nachdem die überzogene Oberfläche mit Wasser gespült oder anderweitig, wie oben beschrieben, behandelt worden ist, sollte der Überzug getrocknet werden. Dies kann nach irgendeiner praktischen Trocknungsmethode, z.B. durch Ofentrocknung oder durch Zwangsumlauf von Heißluft, erfolgen.

Nachdem der chemische Umwandlungsüberzug aufgebracht und üblicherweise nachdem er überzogen, mit Wasser gespült und getrocknet worden ist, kann die überzogene Oberfläche Behandlungen für sanitäre oder dekorative Überzüge unterworfen werden, eingeschlossen z.B. die Aufbringung von Sikkativüberzügen. Gelegentlich wird der sanitäre Überzug nach der Wasserspülung aufgebracht, und dann werden der chemische Umwandlungsüberzug und der sanitäre Überzug gleichzeitig getrocknet.

Werden Aluminiumbüchsen mit Bier gefüllt, sollten die Büchsen zuerst mit der Überzugslösung gemäß der Erfindung behandelt werden, und dann sollten sanitäre und/oder dekorative Überzüge aufgebracht werden. Darauf werden die Büchsen mit Bier gefüllt und verschlossen, worauf die mit Bier gefüllten Büchsen der Pasteurisierung unterworfen werden.

Die erfindungsgemäße Überzugslösung kann äußerst bequem dadurch hergestellt werden, daß ein wässriges Konzentrat der Bestandteile mit einer geeigneten Wassermenge verdünnt wird.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wird daher ein Konzentrat zur Verfügung gestellt, so daß, wenn

eine Überzugslösung etwa 0,5 bis etwa 10 Gewichtsprozent Konzentrat enthält, die Mengen der in der Überzugslösung vorhandenen Bestandteile folgende sind:

- (a) wenigstens etwa 10 Tpm Zirkon oder Titan;
- (b) wenigstens etwa 10 Tpm Phosphat und
- (c) Fluorid in einer Menge, die zumindest für die Kombination mit praktisch dem gesamten Zr oder Ti zu einem Komplex ausreicht, und der pH der Überzugslösung liegt innerhalb des Bereichs von 1,5 bis 4,0.

Die bevorzugten Konzentrate sind so, daß, wenn die Überzugslösung etwa 0,5 bis etwa 10 Gewichtsprozent des Konzentrats enthält, die Überzugslösung (a) etwa 45 bis etwa 125 Tpm Zirkon, zugesetzt als Fluozirkonat, wie Natrium- oder Kaliumfluozirkonat, am besten Ammoniumfluozirkonat, (b) etwa 50 bis etwa 200 Tpm Phosphat, zugesetzt als  $H_3PO_4$ , (c) etwa 8 bis etwa 200 Tpm  $HBF_4$ , (d) etwa 10 bis etwa 50 Tpm HF und (e) Salpetersäure in einer solchen Menge, daß der pH der Überzugslösung zwischen 2,6 und 3,1 liegt, enthält.

Eine Polyhydroxyverbindung, bevorzugt Gluconsäure, kann auch in diesen Konzentraten enthalten sein, und zwar in einer solchen Menge, daß die Überzugslösung 40 bis 400 Tpm von ihr enthält.

Beim kontinuierlichen Überziehen ist es natürlich wichtig, die Lösung in geeigneter Weise ergänzt zu halten, um die Leistungsfähigkeit des Überzugsverfahrens aufrechtzuerhalten. Es wurde gefunden, daß eine Reihe der Bestandteile während der Bildung des Überzugs abnehmen. Zirkon und/oder Phosphor gelangt in den Überzug, verfügbares Fluorid wird durch Komplexbildung mit gelöstem Aluminium und Wasserstoff wird mit Oxydation der Aluminiumoberfläche

verbraucht. Die Bestandteile nehmen auch durch das Ausschleppen der Lösung an der Aluminiumoberfläche ab. Der Umfang bzw. die Geschwindigkeit der Abnahme der Bestandteile durch Ausschleppen hängt weiter von der Form der zu überziehenden Oberfläche und der Art und Weise ab, in der die Überzugslösung mit der Aluminiumoberfläche in Berührung gebracht ist, so treten z.B. größere Verluste durch Ausschleppen beim Besprühen von Dosen ein als beim Besprühen von Streifen oder Blechen.

Eine Ergänzung der Überzugslösung kann entweder durch Einzelfeststellung der Menge eines jeden Bestandteils in der Überzugslösung und dessen Ersatz entsprechend seiner Abnahme oder durch Zugabe eines wässrigen Konzentrats der Bestandteile in etwa den genauen Anteilen zu der Lösung erfolgen, um die Bestandteile in wirksamen Betriebsmengen zu erhalten.

Wo Aluminium in der Überzugslösung leicht zunimmt, wird empfohlen, daß das Konzentrat zum Ergänzen oder Nachfüllen einen verhältnismäßig hohen Anteil an verfügbarem Fluorid zum Komplexieren des gelösten Aluminiums enthält. Bevorzugte Quellen für verfügbares Fluorid sind HF oder Ammoniumbifluorid oder deren Gemisch.

Die nachfolgende Rezeptur stellt ein empfohlenes wässriges Konzentrat zum Ergänzen der Überzugslösung dar:

- (A) etwa 5 bis etwa 10 g/l Zr oder etwa 2,5 bis etwa 5 g/l Ti;
- (B) etwa 5 bis etwa 10 g/l  $\text{PO}_4$ ; und
- (C) ein Material, das eine Quelle für etwa 5 bis etwa 20 g/l verfügbares Fluorid darstellt, bevorzugt HF und/oder Ammoniumbifluorid.

Bei der Verwendung einer Polyhydroxyverbindung sollte diese in dem Nachfüllkonzentrat in einer Menge von etwa 5 bis etwa 20 g/l vorliegen.

Wird Fluoborsäure verwendet, sollte sie in diesem Konzentrat in einer Menge von etwa 1 bis etwa 5 g/l enthalten sein.

### Beispiele

Die folgenden Beispiele veranschaulichen die praktische Durchführung der Erfindung. Vergleichsbeispiele sind ebenfalls angegeben.

Sofern nicht anders angegeben, waren die mit den in den Beispielen angegebenen Lösungen behandelten Aluminiumoberflächen gezogene und gestreckte Aluminiumdosen, die zunächst, wenn nötig, in einem wässrig-sauren, Schwefelsäure und Detergentien enthaltenden Reiniger entfettet wurden. Wenn nicht anders angegeben, wurden die Überzugslösungen durch etwa 25 sec langes Sprühen bei einer Temperatur von etwa 43°C (110°F) aufgebracht. Nach Behandeln mit den in den Beispielen angegebenen Lösungen wurden die Aluminiumoberflächen in entionisiertem Wasser gespült und in einem Ofen 2 min bei etwa 204°C (400°F) getrocknet.

Dann wurden die Aluminiumoberflächen auf ihre Korrosionsbeständigkeit geprüft, indem sie einem Pasteurisiertest unterworfen wurden. Bei diesem Test wurde die Aluminiumoberfläche in Wasser mit der angegebenen Temperatur für eine angegebene Zeitspanne eingetaucht. Eine lediglich gereinigte Aluminiumoberfläche wird, dem Pasteurisiertest unterworfen, nach einigen wenigen Minuten schwarz. Aus

den folgenden Beispielen ist zu ersehen, daß die vorangegangene Behandlung der Aluminiumoberflächen mit erfindungsgemäßen Überzugslösungen zu überzogenen Oberflächen führte, die nicht schwarz wurden oder sich anderweitig verfärbten oder die einem Schwarzwerden oder einer anderweitigen Verfärbung widerstanden. Die Testergebnisse wurden wie folgt bewertet: 5: vollkommen, keine Schwärzung; 3+: annehmbar und 0: völliges Versagen, starke Schwärzung.

Mit in den Beispielen beschriebenen Lösungen behandelte Aluminiumoberflächen wurden auch auf ihre Farbhaftung hin getestet. Nach dem Trocknen der behandelten Oberfläche, wie oben beschrieben, wurde ein Teil der Oberfläche mit einem weißen Grundüberzug (Nr. 12W100A weiße Polyesterfarbe der H.C.I.) und der andere Teil der Oberfläche mit einem Vinyl-Innenlack (modifizierter Vinylepoxylack C-5054 von Mobil) angestrichen. Nach dem Trocknen bzw. Härten der Farbe wurde die angestrichene Oberfläche entweder in eine siedende wässrige Lösung eines Detergens oder Kochsalzlösung eingetaucht. Nach Entnahme der angestrichenen Oberfläche aus der Lösung wurde sie mit Wasser gespült und überschüssiges Wasser abgewischt. Die angestrichene Oberfläche wurde dann kreuzschraffiert, wozu ein scharfer Metallgegenstand verwendet wurde, um Aluminium linienförmig freizulegen, das durch die Farbe oder den Lack schaute, und dann auf Farbhaftung getestet. Bei diesem Test wurde ein Cellophanband fest über die kreuzschraffierte Fläche gelegt und dann mit einer raschen Ziehbewegung gegen sich selbst abgezogen, so daß es von der kreuzschraffierten Fläche weggezogen wurde. Die Testergebnisse wurden wie folgt bewertet: 10: vollkommen, wenn das Band überhaupt keine Farbe von der Oberfläche abnahm, 8: annehmbar und 0: völliges Versagen.

Die verschiedenen Zusammensetzungen der ersten 6 Beispiele und die ersten 7 Vergleichsbeispiele sind in Tabelle I aufgeführt und umfassen Zusammensetzungen gemäß der Erfindung und Vergleichs-Zusammensetzungen. Tabelle II gibt die Ergebnisse der Pasteurisir- und Farbhafitests an. Die Lösungen der Tabelle I wurden durch Zugabe von konzentrierter Salpetersäure oder Ammoniumhydroxid auf einen pH von 2,7 eingestellt. Die Oberflächen wurden entweder siedendem Leitungswasser 15 min oder (71°C, 160°F) heißem Leitungswasser 45 min ausgesetzt, wie in Tabelle II angegeben.

In manchen Fällen wurde mehr als eine Probe der Aluminiumoberfläche in gleicher Weise behandelt. In diesen Fällen sind mehrere Bewertungen in den folgenden Tabellen aufgeführt.

Tabelle I

Lösungsbestandteile und ihre Mengen in g/l

Bei- spiel	$(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$	$\text{HBF}_4$	$\text{H}_2\text{SiF}_6$	$\text{H}_2\text{TiF}_6$	$\text{HF}$	$\text{H}_3\text{PO}_4$
1	0,240	-	-	0,164	0,050	0,294
2	-	-	-	0,164	0,050	0,294
3	-	0,264	-	0,164	0,050	0,294
4	0,240	0,264	-	0,164	0,050	0,294
5	0,240	0,264	-	-	-	0,294
6	0,240	0,264	-	0,164	-	0,294
C-1+	0	0	0	0	0	0
C-2	0,240	-	-	-	0,050	-
C-3	0,240	0,264	-	-	0,050	-
C-4	-	0,264	-	-	0,050	0,294
C-5	0,240	-	0,442	-	0,050	-
C-6	-	-	0,442	-	0,050	0,294
C-7	0,240	-	-	0,164	0,050	-

Tabelle IV

2715292

Farbhafttest

<u>Zahl der behan-</u> <u>delten Dosen</u>	<u>Pasteurisa-</u> <u>tions-Test</u>	<u>weißer Grund-</u> <u>überzug</u>	<u>Vinyl-Innen-</u> <u>lack</u>
1	3	10,10	10,10
50	4+	10,10	10,10
51	4+	10,10	10,10
100	4+	10,8+	10,10
101	3	8+,7	10,10
150	4+	9+,8	10,10
151	4+	9+,9	10,10
200	4+	10,8+	10,10
201	4+	10,8+	10,10
250	4+	10,9	10,10
251	4+	9+,9+	10,10
300	4+	9,9	10,10
301	4	10,10	10,10
350	4+	10,9+	10,10
351	4+	10,10	10,10
400	4	10,10	10,10

Tabelle IV zeigt die Ergebnisse der Tests zum Pasteurisieren und zur Farbhaftung. Beim Überziehen wurden die Dosen 3, 80, 160, 240, 320 und 399 etwa 5 min einer Temperatur von etwa 538°C (1 000°F) unterworfen. Die ganze Oberfläche dieser Dosen wurde gleichmäßig braun. Bemerkt sei, daß die Lösung beim Überziehen der ersten 100 Dosen klar war. Dann wurde die Überzugslösung schwach trüb und war es auch noch, als die 400ste Dose behandelt wurde. Wurde das Bad nach Abschluß des Testansatzes zentrifugiert, wurde kein Schlamm oder Niederschlag isoliert.

Über den ganzen Ansatz hinweg wurden die Konzentrationen an Zirkon, verfügbarem Fluorid und Phosphat bestimmt. Die Zirkonkonzentration stieg von einem Anfangswert von 46 TpM auf 111 TpM während der Durchführung. Die Phosphatkonzentration stieg von 70 TpM auf 110 TpM im Betrieb. Die Konzentration an verfügbarem Fluorid stieg von 85 TpM auf etwa 95 TpM und fiel eventuell auf 87 TpM.

709841/1001



Die Beispiele 12 bis 26, wie in den folgenden Tabellen V und VI aufgeführt, veranschaulichen die verbesserte Druckfarbenhafung, die durch die Verwendung von Polyhydroxyverbindungen in der erfindungsgemäßen Überzugslösung erzielt wird. Im einzelnen zeigt Tabelle V die Verwendung verschiedener Konzentrationen an Natriumgluconat in einer Überzugslösung, die Ammoniumfluozirkonat und/oder Fluotitansäure, Phosphorsäure und Flußsäure enthält. Tabelle VI veranschaulicht die Ergebnisse, die durch die Verwendung von anderen Polyhydroxyverbindungen als Natriumgluconat erhalten wurden. In diesen Beispielen wurden die Überzugslösungen durch 15 sec langes Aufsprühen bei einer Temperatur von 32°C (90°F) aufgebracht, und die so überzogenen Aluminiumdosen wurden dann mit einer weißen Polyestergrundfarbe (der Acme Printing Ink Co., im Handel als M61513, Schlitz white) überzogen. Vor dem Härten wurde auf den nassen Farbüberzug ein Alkydamin-Decklack aufgebracht. Die Härtung erfolgte 6 min bei 190°C (375°F).

Tabelle V

(alle Lösungen mit  $\text{HNO}_3$  auf pH 2,7 eingestellt)

Bei- spiel	$(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$ (g/l)	$\text{H}_2\text{TiF}_6$ (g/l)	$\text{H}_3\text{PO}_4$ (g/l)	HF (g/l)	Natrium- gluconat (g/l)	Pasteurisations- Test, 100°C, (212°F), 15 min	Haftung 1 % Joy, 100°C, (212°F), 15 min
12	0,120	0	0,098	0,010	0	5,5	0,0
13	0,120	0	0,098	0,010	0,04	4+	8,8
14	0,120	0	0,098	0,010	0,08	4+	8,9+
15	0,120	0	0,098	0,010	0,195	4+, 4+	9,9+
16	0,120	0	0,098	0,010	0,40	4	9+, 9+
17	0,120	0,041	0,098	0,010	0	4, 4	5,9
18	0,120	0,041	0,098	0,010	0,195	4, 4	9,9+
19	0,120	0,082	0,098	0,010	0	4-, 3+	7,9
20	0,120	0,082	0,098	0,010	0,195	3+, 3+	9+, 9+

- 34 -

2715292

709841/1001

Tabelle VI

(alle Lösungen mit  $\text{HNO}_3$  auf pH 2,7 eingestellt)

Bei- spiel	$(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$ (g/l)	$\text{H}_3\text{PO}_4$ (g/l)	HF (g/l)	Zusatz (0,1 g/l)	Pasteurisation 100°C (212°F), 15 min	Haftung 1 % Joy, 100°C (212°F), 15 min
21	0,120	0,098	0,010	ohne	4+,4+	0,5
22	0,120	0,098	0,010	Sorbit	4+,4+	0,9+
23	0,120	0,098	0,010	Mannit	4+,4+	9,9+
24	0,120	0,098	0,010	Dextrose	4+,4+	5,9
25	0,120	0,098	0,010	Äthylenglykol	4+,4+	7,9
26	0,120	0,098	0,010	Glycerin	4+,4+	0,6

- 31 -

35

2715292

709841/1001

Die nächsten zwei Gruppen von Beispielen veranschaulichen die Verwendung bisher bekannter Überzugslösungen, die ein Phosphat, Fluorid und entweder Zirkon oder Titan enthalten. Die Beispiele zeigen die wenig wünschenswerten Ergebnisse, die erhalten werden, wenn diese Überzugslösungen zum Überziehen von Aluminium verwendet werden. Beispiele C-10, C-11, C-12 und C-13 zeigen die Anwendung von Überzugslösungen gemäß den Beispielen 7, 9, 14 und 15 der US-PS 3 109 757 auf Aluminiumdosen.

Für die Beispiele C-10, C-11, C-12 und C-13 wurde das folgende Konzentrat hergestellt:

	<u>Gewichtsprozent</u>
ZnO	8,0
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (75 %)	39,5
Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	6,75
HNO <sub>3</sub> (38° Bé.)	2,87
H <sub>2</sub> O	<u>42,88</u>
	100,00

Dieses Konzentrat wurde mit Wasser auf eine Stärke von 4 Volumenprozent verdünnt, und ihm wurden 0,25 Gew./Vol.-% Ätznatron zugesetzt. Der verdünnten Lösung wurde eine Glycerophosphatverbindung und ein komplexes Metallfluorid in den in Tabelle VII aufgeführten Mengen zugesetzt. Die Lösungen wurden auf etwa 63°C (145°F) erwärmt und 30 sec auf Aluminiumdosen gesprüht. In Beispiel C-12 wurde Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O in einer solchen Menge zugesetzt, daß sich 0,005 % Kupferionen ergaben.

Tabelle VII zeigt die Eigenschaften der Überzugslösung und den durch sie gebildeten Überzug.

Tabelle VII

Bei- spiel	Gew.-pro- zent Glycero- phosphat	Gew.-pro- zent (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ZrF <sub>6</sub>	Gew.-pro- zent H <sub>2</sub> TiF <sub>6</sub>	Aussehen der überzogenen Dosen vor dem Pasteurisieren	Aussehen d. Überzugs- lösung	Pasteurisier- test, 100°C (212°F), 15 min	Farbhafttest, 1%Joy, 100°C
C-10	0,1	0,05	0	hellgrau	weißer Niederschlag	1	9+
C-11	0,4	0,05	0	hellgrau	weißer Niederschlag	1	9+
C-12	0,2	0	0,033	dunkelgrau	weißer Niederschlag	0	9
C-13	0,2	0	0,33	dunkelgrau	weißer Niederschlag	0	9+

709841/1001

2715292

Beispiel C-14

Dieses Beispiel zeigt die Verwendung einer Überzugslösung der in Beispiel 8 der US-PS 2 813 814 beschriebenen Art. Ein Konzentrat mit den folgenden Bestandteilen wurde hergestellt:

MnCO <sub>3</sub>	183,4
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (75 %)	555,3
HNO <sub>3</sub> (70 %)	22,5
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	77,3
NaHF <sub>2</sub>	6,0
K <sub>2</sub> TiF <sub>6</sub>	15,8
H <sub>2</sub> O	<u>573,5</u>
insgesamt	1 433,8

Bei der vorstehenden Rezeptur wurden Mangancarbonat und Phosphorsäure zu Mangandihydrogenphosphat umgesetzt. 840 g des obigen Konzentrats wurden 4 l Wasser zugesetzt. Dann wurden 44,8 g MnCO<sub>3</sub> und 9,2 g NaHF<sub>2</sub> zugesetzt. Die Lösung wurde auf 93°C (200°F) erwärmt und 30 sec auf eine Aluminiumdose gesprüht. Die Überzugslösung enthielt erhebliche Mengen Niederschlag und bildete auf der Dose einen grauen Überzug. Die Korrosionsbeständigkeit wurde durch 15-minütiges Eintauchen der Dose in Wasser bei 100°C getestet. Die Dose wurde sehr dunkel und erhielt die Bewertung 0. Die Haftung des weißen Grundüberzugs wurde durch Eintauchen der Dose in 1 % Joy bei 100°C für 15 min getestet. Die Dose bestand den Hafttest und erhielt die Bewertung 9+.

Aus den obigen Beispielen ist zu ersehen, daß die Erfindung eine Überzugslösung liefert, die von sechswertigem Chrom frei ist und einen farblosen blassen Überzug auf einer Aluminiumoberfläche zu bilden vermag, ohne deren Aussehen zu verändern. Die überzogene Oberfläche widersteht einer Verfärbung selbst nach einer Behandlung in siedendem Wasser und besitzt ausgezeichnete Haftung für darüberliegende Sikkativ-Überzüge. Die Überzugslösung kann äußerst vorteilhaft beim industriellen kontinuierlichen Überziehen eingesetzt werden.